

凯氏定氮 - 电位滴定仪联合快速检测 果脯中的二氧化硫

谢艳云, 张明明, 邓颖妍, 孙远明, 柳春红*

(华南农业大学食品学院, 广东省食品安全重点实验室, 广东 广州 510642)

摘 要: 采用 FOSS 2200 型全自动凯氏定氮仪 - Metrohm 809 型自动电位滴定仪联合快速检测果脯中的二氧化硫, 全过程只需 6min, 不仅操作简单, 而且大大缩短了分析时间。经统计学检验, 该法与国标中的玻璃蒸馏法测定的结果无显著性差异($P > 0.05$), 相对偏差小于 0.94%, 加标回收率为 90.39%~103.40%, 样品最低检出限为 2.6mg/kg, 适合各种固、液体样品大批量的蒸馏检测。

关键词: 二氧化硫; 全自动凯氏定氮仪; 自动电位滴定仪; 玻璃蒸馏仪

Determination of Sulfur Dioxide in Preserved Fruits Using Auto-Kjeldahl's Apparatus Combined with Automatic Potentiometric Titrator

XIE Yan-yun, ZHANG Ming-ming, DENG Ying-yan, SUN Yuan-ming, LIU Chun-hong*

(Key Laboratory of Food Safety of Guangdong Province, College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract A method using FOSS 2200 auto-Kjeldahl's apparatus coupled with Metrohm 809 automatic potentiometric titrator was developed to determine sulfur dioxide in preserved fruits. This method is simple, rapid and accurate and the whole process only needs 6 minutes. No significant difference ($P > 0.05$) between determination results obtained using Kjeldahl's apparatus and glass distiller for distillation was observed. The relative error of this method was lower than 0.94%. Average spike recovery rates for sulfur dioxide in 5 preserved fruits were between 90.39% and 103.40%, and the detection limit was 2.6 mg/kg. Therefore, this method is most suitable for determining sulfur dioxide in solid and liquid food samples.

Key words: sulfur dioxide; auto-Kjeldahl's apparatus; automatic potentiometric titrator; glass distiller

中图分类号: TS207.7; R155.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2010)14-0225-04

食品工业中应用食品漂白剂如亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、焦亚硫酸钠的历史悠久。我国传统的特产食品如蜜饯、凉果的加工中多数采用浸硫或熏硫的方法对原料或半成品进行漂白、脱色、抗氧化和防腐^[1]。但是长期食用硫磺熏蒸过的食品会造成肠道功能紊乱, 严重损害人体的消化系统。熏蒸用的工业硫磺由于纯度不高, 可能还含有砷等有害微量元素, 对人体的危害较大^[2-3]。由于蜜饯类产品的生产呈季节性, 而销售却分布在全年, 其中添加的二氧化硫会随着蜜饯的流通、储存时间的延长而逐渐减少, 进而导致产品褐变, 影响销售。为此, 一些厂家会在生产过程中大量添加二氧化硫, 使产品能够长时期“保鲜”。正因为如此, 近年来市场

上的蜜饯类产品频频出现二氧化硫超标的卫生问题^[4-5]。

根据现行国标法 GB/T 5009.34—2003《食品中亚硫酸盐的测定》规定, 食品中 SO_2 的测定方法有盐酸副玫瑰苯胺比色法和蒸馏滴定法^[6]。其中, 盐酸副玫瑰苯胺比色法不仅存在操作繁琐、灵敏度低, 而且食品中颜色、未知成分会与显色剂反应而呈现假阳性干扰, 导致测定值与真实值之间存在较大误差, 甚至得出错误的结论; 同时, 吸收液含汞量高, 难回收处理, 容易造成环境污染, 并影响操作者的身体健康。而后者蒸馏滴定法通常采用玻璃蒸馏仪, 蒸馏 1 份二氧化硫样品需要半小时以上, 不适合大批量样品检测, 且滴定时操作者根据淀粉颜色变化判断滴定终点, 使得测定结果

收稿日期: 2009-12-02

基金项目: 广东省科技计划项目(2008B021400007)

作者简介: 谢艳云(1984—), 女, 硕士研究生, 主要从事食品化学与营养研究。E-mail: sheyryn@126.com

* 通信作者: 柳春红(1968—), 女, 副教授, 博士, 主要从事营养与食品安全研究。E-mail: liuch@scau.edu.cn

的重现性不好、波动较大^[7-10]。

本研究采用 FOSS 2200 型全自动凯氏定氮仪将果脯中二氧化硫完全蒸馏出来,再用 Metrohm 809 型自动电位滴定仪滴定,全过程只需 6min。其蒸馏原理同国标玻璃蒸馏仪一样,操作方法简单快速。自动电位滴定法采用电位的突跃取代淀粉指示剂来判定滴定终点,终点检测灵敏度高(精确到 0.0001mL),重现性好,适用大批样品的测定。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

橄榄、珍珠梅、奇异果等果脯产品(散装);50% 盐酸;乙酸铅溶液(20g/L);亚硫酸钠;碘标准滴定溶液 $[C(1/2 I_2)=0.01\text{mol/L}]^{[11-12]}$,以上试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

2200 型全自动凯氏定氮仪 瑞典福斯特卡托公司; Metrohm 809 型自动电位滴定仪、Metrohm 801 型搅拌器、Metrohm 807 计量器(10mL)、6.0451.100 Pt 电极(Pt 复合电极)、操作软件为 tiamo 1.0 瑞士万通公司。

1.3 方法

1.3.1 样品的处理

固体样品粉碎后混匀,准确称取约 3~5g 均匀样品,将样品置于全自动凯氏定氮仪蒸馏管中。

1.3.2 样品中二氧化硫的蒸馏

于称好样品的蒸馏管中加入 200mL 蒸馏水和 10mL 浓盐酸,立即上机在全自动凯氏定氮仪上蒸馏,用装 25mL 乙酸铅溶液(20g/L)的碘量瓶接收馏出液,接收管应插入碘量瓶的乙酸铅吸收液中。蒸馏结束,用少量蒸馏水冲洗插入乙酸铅溶液的接收管^[13]。做 3 个平行滴定。在检测样品同时做空白实验。

1.3.3 样品中二氧化硫的滴定

向取下的碘量瓶中加入 10mL 50% 盐酸,放入转子,在自动电位滴定仪上用碘标准溶液(0.01mol/L)滴定,按式(1)计算结果。

$$X=(V-V_0) \times 0.01 \times 0.032 \times 1000/m \quad (1)$$

式中: X 为试样中的二氧化硫总含量/(g/kg); V 为滴定试样消耗的碘标准溶液的体积/mL; V_0 为滴定试剂空白消耗的碘标准溶液的体积/mL; m 为试样质量 g; 0.032 为 1mL 碘标准溶液(0.01mol/L)相当的二氧化硫的质量/g。

2 结果与分析

2.1 自动电位滴定仪测定条件

滴定采用等量滴定模式^[14-17],影响滴定精度和准确度的主要参数是电位变化率和滴定时搅拌的速率。电位

变化率表示反应的速度及达到电位平衡的时间,如果选值过高,导致滴定过快,反应达到电位平衡的时间越短,可能造成滴定中出现“伪等当点”。相反,如果选值偏低,反应达到电位平衡的时间就长,造成测定结果的偏高。滴定时搅拌速度较慢,使电位变化率值变得不稳定,搅拌速率较快,容易引起旋涡和气泡。根据多次实验结果,本实验最佳条件为电位变化率 40mV/min,搅拌速率 375r/min。

2.2 滴定曲线

滴定过程中,自动电位滴定仪操作软件 tiamo 1.0 根据电位变化自动生成二氧化硫滴定曲线图(见图 1)。等当点 EP1 出现前电位值是稳定的,而在等当点时有一个上升的电位突跃。EP1 是碘与二氧化硫反应的滴定终点,根据滴定曲线的一阶导数来确定。EP1 的电位值大约在 450~520mV。

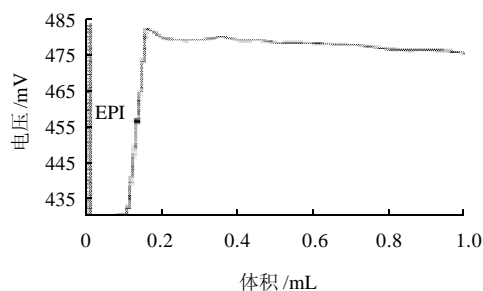


图 1 二氧化硫滴定曲线图

Fig.1 Titration curve of sulfur dioxide

2.3 全自动凯氏定氮仪蒸馏条件确定

2.3.1 蒸馏时间比较

取 4 种不同的样品,在全自动凯氏定氮仪上设置不同蒸馏时间,检测结果见表 1。由表 1 可知,全自动凯氏定氮仪蒸馏 4min 可将样品中的二氧化硫基本全蒸馏出来。

表 1 不同蒸馏时间对二氧化硫含量的影响

Table 1 Effect of distillation time on the results of determination of sulfur dioxide content in 5 preserved fruits g/kg

样品	蒸馏时间/min			
	3	4	5	6
橄榄	0.935	1.007	1.004	1.010
珍珠梅	0.092	0.129	0.131	0.129
奇异果	0.000	0.000	0.000	0.000
甘草柠檬片	0.166	0.181	0.178	0.180
老香黄粒	0.077	0.083	0.081	0.083

2.3.2 蒸馏水使用量的比较

取 4 种不同的样品,设定蒸馏时间 4min,于称好样品的消化管中,分别加入 180、200、230、250mL 蒸馏水蒸馏,检测结果见表 2。由表 2 可知,在蒸馏

管中加入蒸馏水 200mL 时, 可将样品中的二氧化硫基本全蒸馏出来。综上所述, 全自动型凯氏定氮仪最佳试验条件为蒸馏时间 4min、蒸馏水使用量 200mL。

表 2 不同蒸馏水使用量对二氧化硫含量的影响

Table 2 Effect of distilled water amount on the results of determination of sulfur dioxide content in 5 preserved fruits g/kg

样品	蒸馏水用量/mL			
	180	200	230	250
九制橄榄	1.091	1.447	1.451	1.447
盐津提子	0.123	0.133	0.134	0.133
菠萝条	1.595	1.608	1.610	1.607
相思梅	0.108	0.116	0.116	0.114

2.4 凯氏定氮 - 电位滴定仪联合检测样品中二氧化硫精密度的测定

取 6 种不同的样品, 采用全自动凯氏定氮仪 - 电位滴定仪重复对每种样品测定 5 次, 结果见表 3。经统计学分析, 其相对标准偏差在 0.00~0.94% 之间, 符合方法精密度的要求。

表 3 自动凯氏定氮仪蒸馏法的精密度测定

Table 3 Precision test for distillation using auto-Kjeldahl's apparatus

样品	二氧化硫测定值/(g/kg)					平均值/标准		相对标准
						(g/kg)	偏差	偏差/%
盐津杨桃皇	22.988	23.172	23.229	23.211	23.315	23.183	0.121	0.52
甘草福榄	0.141	0.140	0.140	0.142	0.140	0.140	0.001	0.64
奇异果	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00
杨梅	0.180	0.179	0.179	0.178	0.181	0.179	0.001	0.61
柠檬圈	4.910	4.902	4.911	4.915	4.887	4.905	0.011	0.23
杏脯肉	6.137	6.126	6.008	6.099	6.152	6.105	0.057	0.94

2.5 全自动凯氏定氮仪和玻璃仪器蒸馏测定二氧化硫的比较

取 5 份不同的样品, 分别用全自动凯氏定氮仪和玻璃仪器进行蒸馏, 蒸馏后用自动电位滴定仪测定样品中二氧化硫残留量, 结果见表 4。经 t 检验, $P > 0.05$, 说明该两种蒸馏方法之间差异无显著性, 符合检测的要求。

表 4 自动凯氏定氮仪与玻璃蒸馏仪测定二氧化硫的比较

Table 4 Comparison of sulfur dioxide determination using Auto-Kjeldahl's apparatus and glass distiller g/kg

蒸馏方法	加州西梅	盐津橄榄	九制榄	杏脯肉	樱桃番茄	九制杨梅	P 值
自动凯氏定氮仪	0.103	0.859	5.094	6.105	4.672	8.971	0.589
玻璃仪器	0.133	0.901	4.820	6.095	4.655	9.027	

2.6 加标回收率的测定

取 5 份上述已测定过二氧化硫的凉果, 按每千克样

品加入 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5g 亚硫酸钠进行加标回收率的测定^[18](相当于加入二氧化硫量为 0.254、0.507、0.760、1.060、1.230g/kg)。每份样品平行测定 5 次, 取平均值, 回收率 90.39%~103.40%, 见表 5。

表 5 自动凯氏定氮仪二氧化硫回收率测定

Table 5 Spike recovery test for the method

样品	加州西梅	杨梅	盐津橄榄	柠檬圈	杏脯肉
二氧化硫加入量/(g/kg)	0.254	0.507	0.760	1.060	1.230
实测值/(g/kg)	0.333	0.658	1.615	6.001	7.338
回收率/%	90.39	94.48	99.47	103.40	100.24

3 结 论

全自动凯氏定氮仪主要用来测定食品中的蛋白质, 利用该仪器的蒸馏系统蒸馏出果脯中的二氧化硫残留量再用自动电位滴定仪滴定, 自动电位滴定仪滴定能自动控制滴定过程并自动处理数据, 根据滴定曲线的一阶导数来确定终点, 等当点与终点的误差非常小, 滴定速度快。与国标玻璃仪器比较, 两种仪器蒸馏测定结果无明显差异, 说明用全自动凯氏定氮仪蒸馏测定样品中的二氧化硫是可行的, 符合国标要求。

国标第二法(蒸馏法)^[6]采用圆底烧瓶、玻璃冷凝管等传统玻璃蒸馏设备来蒸馏样品, 使得完全蒸馏一份样品需时 0.5h, 全自动凯氏定氮仪蒸馏快速准确, 只需 4min 即可蒸馏 1 份二氧化硫样品(馏液约 200mL), 且仪器操作简单, 开机后设定好分析程序后, 放上装有样品的蒸馏管按回车键即可蒸馏, 蒸至设定时间即自动停止蒸馏。整个蒸馏过程加热、冷却用水全部自动进行, 安全可靠。

综上所述, 采用 FOSS 2200 型全自动凯氏定氮仪蒸馏样品并用 Metrohm 809 型自动电位滴定仪滴定, 操作方法简单、蒸馏滴定速度快、准确有效、省时省力、日蒸馏滴定样品可达几十份, 适用各种固、液体样品大批量蒸馏滴定, 并有一定的实用性和可靠性。

参考文献:

- [1] 郝利平, 夏延斌, 陈永泉. 食品添加剂[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2002: 130.
- [2] 丘慧澄, 杨达生, 张丽珍. 快速测定食品中二氧化硫残留量[J]. 理化检验: 化学分册, 2003, 39(12): 734-735.
- [3] RUIZ-CAPILLAS C, JIMENEZ-COLMENERO F. Application of flow injection analysis for determining sulphites in food and beverages: a review[J]. Food Chemistry, 2009, 112(2): 487-493.
- [4] 闫文琴. 对蜜饯食品中二氧化硫残留量的检验分析[J]. 河北北方学院学报, 2007, 23(6): 46-47.
- [5] 杨超. 果脯蜜饯中残留二氧化硫的检验与调查[J]. 口岸卫生控制, 2000, 6(4): 38.
- [6] GB/T 5009.34—2003 食品中亚硫酸盐的测定[S].

- [7] 吴卫平, 张磊, 李洁, 等. 食品中二氧化硫残留快速检测方法的研究[J]. 上海预防医学杂志, 2006, 18(9): 480-481.
- [8] 马隽, 王兴华, 李宝华, 等. 一种用于食品中二氧化硫快速测定的样品前处理方法[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(1): 39-42.
- [9] 张文德, 郭忠, 孙仕萍. 食品中亚硫酸盐测定方法的改进[J]. 实验技术与方法, 2004, 16(6): 504-508.
- [10] ADAMS J B. Food additive-additive interactions involving sulphur dioxide and ascorbic and nitrous acids: a review[J]. Food Chemistry, 2007, 59(3): 401-409.
- [11] 钟振宇, 蒋佩英. 配制和标定硫代硫酸钠标准溶液时应注意的问题[J]. 广东化工, 2005(6): 48-49.
- [12] 胡勇. 碘标准溶液的标定与比较[J]. 氯碱工业, 2006(7): 38.
- [13] 吕玉琼, 王军, 陈裕华, 等. 自动凯氏定氮仪与玻璃蒸馏仪测定食品中二氧化硫的比较[J]. 职业与健康, 2006, 22(5): 340-341.
- [14] ATANASSOV G T, LIMA R C, MESQUITA R B R, et al. Spectrophotometric determination of carbon dioxide and sulphur dioxide in wines by flow injection[J]. Analusis, 2000, 28: 77-82.
- [15] 朱震海. 自动电位滴定法直接测定葡萄酒中游离 SO_2 、总 SO_2 [J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(4): 652-654.
- [16] TAVARES ARAUJO C S, LIRA de CARVALHO J, RIBEIRO MOTA D, et al. Determination of sulphite and acetic acid in foods by gas permeation flow injection analysis[J]. Food Chemistry, 2005, 92(4): 765-770.
- [17] ISAAC A, LIVINGSTONE C, WAIN A J, et al. Electroanalytical methods for the determination of sulfite in food and beverages[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2006, 25(6): 589-598.
- [18] 刘明. 食品中二氧化硫残留量检测方法的改进[J]. 生命科学仪器, 2008, 12(6): 42-43.